

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-069881

(43)Date of publication of application : 12.03.1996

(51)Int.Cl. H05B 33/10
C09K 11/00
C09K 11/56
H05B 33/14

(21)Application number : 06-204037 (71)Applicant : SHARP CORP
(22)Date of filing : 29.08.1994 (72)Inventor : OKIBAYASHI KATSUJI
OKADA KATSUHIRO
TERADA KOSUKE
MIKAMI AKIYOSHI

(54) MANUFACTURE OF THIN FILM EL ELEMENT

(57)Abstract:



PURPOSE: To provide a thin film EL element by which the deterioration of brightness with the lapse of time is hardly caused and a brightness characteristic is stabilized and which emits highly reliable bluish green light.

CONSTITUTION: A transparent electrode 12, a first insulating layer 13, a light emitting layer 14, a second insulating layer 15 and a back plate 16 are formed in order on a glass substrate 11. At the beginning, an SrS backing film 14a is formed as the light emitting layer 14 by a prescribed thin film forming method, and next, a Ce added SrS film 14b is formed by a thin film forming method different from the former thin film forming method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the thin film EL element characterized by forming the SrS film by the predetermined thin film creating method first as the above-mentioned luminous layer in the manufacture approach of the thin film EL element which carries out sequential formation of the 1st electrode, the 1st insulating layer, a luminous layer, the 2nd insulating layer, and the 2nd electrode on a transparence substrate, and forming the SrS film by the thin film creating method from the previous thin film creating method are next different.

[Claim 2] The manufacture approach of the thin film EL element according to claim 1 characterized by forming the SrS film by the spatter first and then forming the SrS film with vacuum deposition as the above-mentioned luminous layer.

[Claim 3] The manufacture approach of the thin film EL element characterized by forming alkaline earth sulfide film other than SrS first, and then forming the SrS film as the above-mentioned luminous layer in the manufacture approach of the thin film EL element which carries out sequential formation of the 1st electrode, the 1st insulating layer, a luminous layer, the 2nd insulating layer, and the 2nd electrode on a transparence substrate.

[Claim 4] The manufacture approach of the thin film EL element according to claim 3 characterized by forming the BaS film first and then forming the SrS film as the above-

mentioned luminous layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the thin film EL element made to emit light by impressing an electrical potential difference to the thin film formed on substrates, such as glass.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thin film EL element which carries out luminescence called electroluminescence (EL) is already known. When this thin film EL element realizes raise in brightness, and multiple color-ization, utilization is expected as flat-surface mold display means, such as OA (office automation) device, FA (factory automation) device, a measuring machine machine, and other various electronic equipment.

[0003] As a bluish green color luminescent material of the above-mentioned thin film EL element, utilization is expected especially from the thing acquired for brightness with the expensive SrS film which added Ce.

[0004] As a conventional technique of such a thin film EL element, for example, H₂ S gas, the approach by sulphuric vapor codeposition, the approach (refer to JP,63-20000,B) of inserting the non dope ZnS film which has the outstanding crystallinity as substrate film of a luminous layer, and the approach (refer to JP,1-231293,A) of controlling an evaporation rate are already learned.

[0005] Moreover, promoting growth of the field (200) of the SrS luminescence film improves the crystallinity of the SrS film, and the purport which is the guide which raises EL property is

known as indicated by above-mentioned JP,1-231293,A and JP,3-167783,A. The peak intensity and the intensity ratio I200 of the field (200) of the SrS film measured with the X-ray diffraction method with the crystallinity said here, or (111) a field, and I111 It is the thing of the stacking tendency defined.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when it cannot say that the EL element manufactured by the above-mentioned conventional approach has the enough crystallinity of the SrS film but real-drives, since the brightness of an EL element falls remarkably with the passage of time, it has the fault of being unreliable.

[0007] Therefore, this invention raises the crystallinity of the SrS film and aims at lowering of the brightness accompanying the passage of time offering the manufacture approach of few reliable thin film EL elements.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the manufacture approach of the thin film EL element invention of claim 1 In the manufacture approach of the thin film EL element which carries out sequential formation of the 1st electrode, the 1st insulating layer, a luminous layer, the 2nd insulating layer, and the 2nd electrode on a transparence substrate It is characterized by forming the SrS film by the predetermined thin film creating method first as the above-mentioned luminous layer, and forming the SrS film by the thin film creating method from the previous thin film creating method are next different.

[0009] Moreover, the manufacture approach of the thin film EL element invention of claim 2 is characterized by forming the SrS film by the spatter first and then forming the SrS film with vacuum deposition as the above-mentioned luminous layer, in the manufacture approach of a thin film EL element according to claim 1.

[0010] Moreover, the manufacture approach of the thin film EL element invention of claim 3 is characterized by forming alkaline earth sulfide film other than SrS first, and then forming the SrS film as the above-mentioned luminous layer, in the manufacture approach of the thin film EL element which carries out sequential formation of the 1st electrode, the 1st insulating layer, a luminous layer, the 2nd insulating layer, and the 2nd electrode, on a transparence substrate.

[0011] Moreover, the manufacture approach of the thin film EL element invention of claim 4 is characterized by forming the BaS film first and then forming the SrS film as the above-mentioned luminous layer, in the manufacture approach of a thin film EL element according to claim 3.

[0012]

[Function] According to the configuration of claim 1, by considering as a luminous layer, for example, forming the SrS film by the spatter according to claim 2, and then forming the SrS

film with vacuum deposition, SrS growth of the specific crystal face can be controlled selectively, and the crystalline good quality SrS film in which the peak intensity of a field (200) carried out orientation to a field strongly (200) can be obtained. Moreover, capacity change is small and can obtain the SrS film with few crystal defects.

[0013] Brightness properties -- there is little lowering of the brightness accompanying the passage of time -- are stabilized by this, and the thin film EL element which carries out reliable bluish green color luminescence can be offered.

[0014] According to the configuration of claim 3, by considering as a luminous layer, for example, forming the BaS film according to claim 4, and then forming the SrS film, SrS growth of the specific crystal face can be controlled selectively, and the crystalline good quality SrS film in which whenever [peak / of a field (200)] carried out orientation to a field strongly (200) can be obtained. Moreover, capacity change is small and can obtain the SrS film with few crystal defects.

[0015] By this for example, by using as the central compound of luminescence the Mn addition ZnS film in which the Ce addition SrS film in which bluish green color luminescence is shown, and yellow orange light emitting are shown, and carrying out optimum dose luminescence of the above-mentioned Ce addition SrS film and the above-mentioned Mn addition ZnS film, respectively White luminescence is obtained in the luminescence ratio, brightness properties -- there is little lowering of the brightness accompanying the passage of time -- are stabilized, and the thin film EL element which carries out reliable white luminescence can be offered.

[0016]

[Example]

[Example 1] One example of this invention is explained below based on drawing 1 thru/or drawing 3 . As bluish green color luminescence thin film EL element 1 of this example is shown in drawing 1 , while a transparent electrode 12 is formed on a glass substrate 11, the 1st insulating layer 13 is formed on this transparent electrode 12, and the luminous layer 14 is formed on this 1st insulating layer 13. The 2nd insulating layer 15 is formed on this luminous layer 14, and the back plate 16 is formed on this 2nd insulating layer 15.

[0017] The silicone resin layer 17 is formed in the condition of sealing the 1st insulating layer 13 of the above, a luminous layer 14, the 2nd insulating layer 15, and each class of a back plate 16 on the above-mentioned transparent electrode 12, and the moisture-proof sheet 18 is formed in the state of the wrap in this silicone resin layer 17.

[0018] The 1st insulating layer 13 of the above is SiO₂ formed on the above-mentioned transparent electrode 12. It is SiO₂ as layer 13a. Si₃ N₄ formed on layer 13a It consists of two-layer [with layer 13b].

[0019] The above-mentioned luminous layer 14 consists of two-layer [by which SrS substrate film 14a was formed as a substrate layer of a luminous layer 14, and Ce addition SrS film 14b

was formed on this on the 1st insulating layer 13 of the above].

[0020] The 2nd insulating layer 15 of the above is SiO₂ on the above-mentioned luminous layer 14. Layer 15b is formed and it is this SiO₂. It is Si₃N₄ on layer 15b. It consists of two-layer [in which layer 15a was formed].

[0021] Bluish green color luminescence thin film EL element 1 shown in drawing 1 is manufactured in the following procedures. First, the transparent electrode 12 which consists of ITO (tin addition indium oxide) is formed by the sputter on a glass substrate 11, and micro processing is carried out to the shape of a predetermined stripe by the photolithography method.

[0022] Next, it is SiO₂ by the reactant sputter on a transparent electrode 12. Layer 13a and Si₃N₄ The sequential deposition of the layer 13b is carried out by the thickness of 30-80nm and 200-300nm, respectively, and the 1st insulating layer 13 is formed.

[0023] Next, Ce two S₃ of 0.1 mol% which is the compound which takes SrS powder which is the parent ingredient of a luminous layer 14, and the lead in luminescence Press molding is mixed, calcinated and carried out and this is made into a pellet configuration. By the sputter, it is above-mentioned Si₃N₄, using this pellet as vacuum evaporation material. SrS substrate film 14a is deposited by the thickness of about 50nm on layer 13b. H₂S performs this deposition in Ar gas ambient atmosphere included 5%.

[0024] Next, Ce two S₃ which is the compound which takes SrS powder which is a parent ingredient, and the lead in luminescence on the above-mentioned SrS substrate film 14a Press molding is mixed, calcinated and carried out and this is made into a pellet configuration. Ce addition SrS film 14b is deposited by the thickness of about 1300nm with electron beam (EB) vacuum deposition on the above-mentioned SrS substrate film 14a by making this pellet into vacuum evaporation material. A luminous layer 14 is formed by the above approach.

[0025] Next, it is Si₃N₄ by the reactant sputter. It is SiO₂ as layer 15a. The sequential deposition of the layer 15b is carried out by the thickness of 100-200nm and 30-50nm, respectively, and the 2nd insulating layer 15 is formed.

[0026] Next, after forming the 2nd insulating layer 15, heat treatment is performed and aluminum film is vapor-deposited with electron beam vacuum deposition. Micro processing of this vapor-deposited aluminum film is carried out by the photolithography method, and the stripe-like back plate 16 is formed. This back plate 16 forms a stripe in the sense which intersects perpendicularly with the stripe of the above-mentioned transparent electrode 12.

[0027] Next, after forming a back plate 16, above-mentioned bluish green color luminescence thin film EL element 1 can be completed by applying silicone resin 17 and carrying out vacuum enclosure of the EL light-emitting part with the moisture-proof sheet 18 at a bonnet and the last.

[0028] Thus, as a result of measuring the manufactured SrS film using X diffraction line

equipment, the result as shown in drawing 2 was obtained. That is, compared with the SrS film formed by the conventional approach, the peak intensity of a field (200) was remarkably strong, and it was checked that the peak intensity which it is shown. moreover (111), the SrS film and EQC of the above-mentioned former [peak intensity / of a field] -- or it was checked that it is less than [it].

[0029] By these, it is the intensity ratio I200 of the above-mentioned (200) field reinforcement of the SrS film, and the above-mentioned (111) field reinforcement / I111. In the stacking tendency defined, it turns out that the SrS film of this example shows strong (200) plane orientation.

[0030] Moreover, capacity change of above-mentioned bluish green color luminescence thin film EL element 1 was measured irradiating the light which carried out the wavelength scan, and crystalline assessment in the luminescence film was performed using the photograph capacitance method for the ability to evaluate the depth and the relative consistency of level. Consequently, compared with the SrS film by the conventional approach, it was checked small [capacity change] by the SrS film of this example that there are few crystal defects.

[0031] Moreover, the assessment result of the temporal response of the brightness at the time of real-driving bluish green color luminescence thin film EL element 1 manufactured using this example and the conventional SrS film is shown in drawing 3 . According to drawing 3 , maintaining the brightness in which after 5000-hour progress was stabilized [bluish green color luminescence thin film EL element 1 of the conventional example] by bluish green color luminescence thin film EL element 1 of this invention to brightness falling remarkably according to the passage of time was checked.

[0032] Strongly [it is remarkable and] (200), the peak intensity of a field (200) can carry out orientation to a field strongly, and can obtain the crystalline good SrS film from the above thing. Moreover, bluish green color luminescence thin film EL element 1 which brightness does not fall with change of time amount and is reliable over a long period of time can be obtained.

[0033] [Example 2] Other examples of this invention are explained below based on drawing 4 . In addition, the same number is given to the member which has the same function as the above-mentioned example 1, and the explanation is omitted.

[0034] White luminescence thin film EL element 2 of this example is replaced with the luminous layer 14 of said example 1, and the luminous layer 19 is formed. The above-mentioned luminous layer 19 is a cascade screen, and sequential formation of the film, Mn addition ZnS film 19a, BaS film 19b, Ce addition SrS film 19c, and 19d of Mn addition ZnS film, of four layers is carried out on said 1st insulating layer 13. This luminous layer 19 is using as the central compound of luminescence 19d of Mn addition ZnS film in which Ce addition SrS film 19c which shows bluish green color luminescence, and yellow orange light emitting are shown. Optimum dose luminescence of the above-mentioned Ce addition SrS film 19c and the

19d of the Mn addition ZnS film can be carried out, respectively, and white luminescence can be obtained by the luminescence ratio.

[0035] Moreover, the manufacture approach of white luminescence thin film EL element 2 of this example is the same as an example 1, if a luminous layer 19 is removed. Therefore, explanation of the manufacture approach is limited to the manufacture procedure of only a luminous layer 19.

[0036] The above-mentioned luminous layer 19 is manufactured in the following procedures. First, Mn which is the compound which takes ZnS powder which is the parent ingredient of a luminous layer 19, and the lead in luminescence is mixed and calcinated, press molding is carried out, and this is made into a pellet configuration. Mn addition ZnS film 19a is deposited by the thickness of about 150nm on the 1st insulating layer 13 of the above with electron beam (EB) vacuum deposition by making this pellet into vacuum evaporatio material.

[0037] Next, BaS powder is calcinated, press molding is carried out, and this is made into a pellet configuration. BaS film 19b is deposited by the thickness of about 50nm with electron beam (EB) vacuum deposition on the above-mentioned Mn addition ZnS film 19a by making this pellet into vacuum evaporatio material.

[0038] Next, Ce two S3 which are SrS powder and an emission center compound Press molding is mixed, calcinated and carried out and this is made into a pellet configuration. Ce addition SrS film 19c is deposited by the thickness of about 1300nm with electron beam (EB) vacuum deposition on the above-mentioned BaS film 19b by making this pellet into vacuum evaporatio material.

[0039] The luminous layer 19 of four layer systems can be formed by finally depositing 19d of Mn addition ZnS film by the thickness of about 150nm with electron beam (EB) vacuum deposition on the above-mentioned Ce addition SrS film 19c once again.

[0040] Thus, as a result of measuring the manufactured SrS film using X diffraction line equipment, it was checked that the X diffraction pattern of the SrS film obtained by the approach of this example is also what has the peak intensity of a strong (200) field almost equivalent to an example 1.

[0041] That is, strong (200) plane orientation is shown and it was checked that crystallinity improves.

[0042] Moreover, also in real actuation, improvement in the dependability of above-mentioned white luminescence thin film EL element 2 etc. was checked like the above-mentioned example 1.

[0043] In addition, this invention is applicable not only to the SrS film of Ce addition but the SrS film which added alkaline earth ingredients, such as Eu and Pr.

[0044] Moreover, this invention is not limited to the thin film creating method shown in the example, but other thin film creating methods can be used for it.

[0045] Moreover, after forming BaS film 19b with electron beam (EB) vacuum deposition on Mn addition ZnS film 19a in an example 2, Although the example which forms a luminous layer 19 using the same thin film creating method for forming Ce addition SrS film 19c with electron beam (EB) vacuum deposition on this BaS film 19b was shown After forming the above-mentioned BaS film 19b by the predetermined thin film creating method, for example, a spatter etc., on the above-mentioned Mn addition ZnS film 19a, The effectiveness acquired also when forming the above-mentioned Ce addition SrS film 19c by a different approach from the above-mentioned predetermined thin film creating method, for example, vacuum deposition, on this BaS film 19b is the same.

[0046]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the manufacture approach of the thin film EL element invention of claim 1 forms the SrS film by the predetermined thin film creating method first as the above-mentioned luminous layer in the manufacture approach of the thin film EL element which carries out sequential formation of the 1st electrode, the 1st insulating layer, a luminous layer, the 2nd insulating layer, and the 2nd electrode on a transparence substrate, and then the previous thin film creating method is a configuration which forms the SrS film by the different thin film creating method.

[0047] By forming the SrS film by the spatter according to claim 2, and then forming the SrS film with vacuum deposition by this, for example, brightness properties -- there is little lowering of the brightness accompanying the passage of time -- are stabilized, and the effectiveness that the thin film EL element which carries out reliable bluish green color luminescence can be offered is done so.

[0048] Moreover, the manufacture approach of the thin film EL element invention of claim 3 is a configuration which forms alkaline earth sulfide film other than SrS first, and then forms the SrS film as the above-mentioned luminous layer in the manufacture approach of the thin film EL element which carries out sequential formation of the 1st electrode, the 1st insulating layer, a luminous layer, the 2nd insulating layer, and the 2nd electrode on a transparence substrate.

[0049] By forming the BaS film according to claim 4, and then forming the SrS film by this, for example, brightness properties -- there is little lowering of the brightness accompanying the passage of time -- are stabilized, and the effectiveness that the thin film EL element which carries out reliable white luminescence can be offered is done so.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view of the thin film EL element in one example of this invention.

[Drawing 2] It is drawing [it of the conventional EL element / spectrum / of the thin film EL element manufactured by this invention / X diffraction].

[Drawing 3] It is the explanatory view showing aging of the brightness at the time of making the thin film EL element manufactured by this invention real-drive.

[Drawing 4] It is the sectional view of the thin film EL element in other examples of this invention.

[Description of Notations]

1 Bluish Green Color Luminescence Thin Film EL Element (Thin Film EL Element)

2 White Luminescence Thin Film EL Element (Thin Film EL Element)

11 Glass Substrate (Transparence Substrate)

12 Transparent Electrode (1st Electrode)

13 1st Insulating Layer

13a SiO₂ Layer

13b Si₃ N₄ Layer

14 Luminous Layer

14a SrS substrate film

14b Ce addition SrS film

15 2nd Insulating Layer

15a Si₃ N₄ Layer

15b SiO₂ Layer

16 Back Plate (2nd Electrode)

17 Silicone Resin Layer

18 Moisture-Proof Sheet

19 Luminous Layer

19a Mn addition ZnS film

19b BaS film

19c Ce addition SrS film
19d Mn addition ZnS film

[Translation done.]

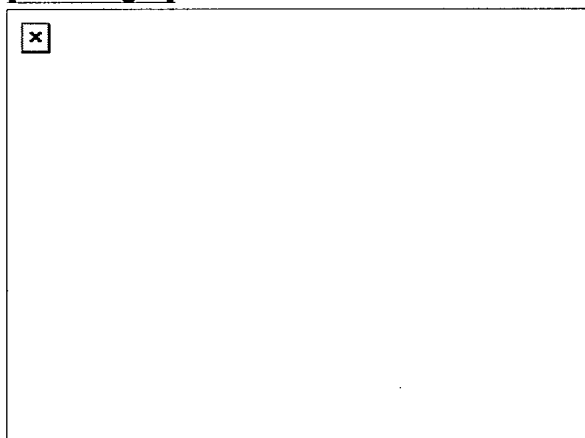
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

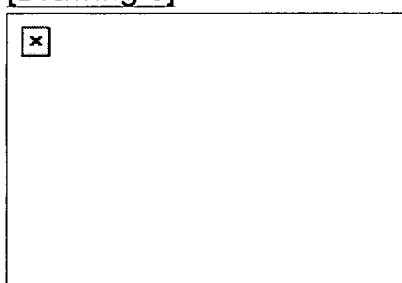
[Drawing 1]



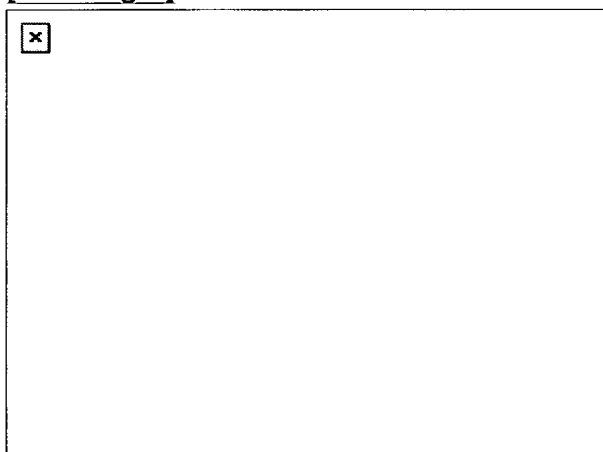
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-69881

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/10				
C 0 9 K 11/00		F 9280-4H		
11/56	C P C	9280-4H		
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-204037

(22) 出願日 平成6年(1994)8月29日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 沖林 勝司

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 岡田 勝博

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 寺田 幸祐

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 原 謙三

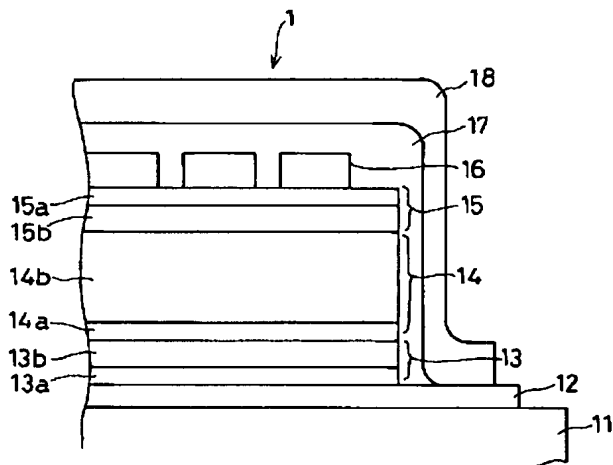
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜E L素子の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ガラス基板11上に透明電極12、第1絶縁層13、発光層14、第2絶縁層15、背面電極16を順次形成する薄膜E L素子の製造方法において、上記発光層14として、始めに所定の薄膜作成法にてS r S下地膜14aを形成し、次に先の薄膜作成法とは異なる薄膜作成法にてC e添加S r S膜14bを形成する。

【効果】 時間の経過にともなう輝度の低下が少ないなど輝度特性が安定し、信頼性の高い青緑色発光をする薄膜E L素子を提供することができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】透明基板上に第 1 電極、第 1 絶縁層、発光層、第 2 絶縁層、第 2 電極を順次形成する薄膜 E L 素子の製造方法において、

上記発光層として、始めに所定の薄膜作成法にて S r S 膜を形成し、次に先の薄膜作成法とは異なる薄膜作成法にて S r S 膜を形成することを特徴とする薄膜 E L 素子の製造方法。

【請求項 2】上記発光層として、始めにスパッタ法により S r S 膜を形成し、次に蒸着法により S r S 膜を形成

【請求項 3】透明基板上に第 1 電極、第 1 絶縁層、発光層、第 2 絶縁層、第 2 電極を順次形成する薄膜 E L 素子の製造方法において、

上記発光層として、始めに S r S 以外のアルカリ土類硫化物膜を形成し、次に S r S 膜を形成することを特徴とする薄膜 E L 素子の製造方法。

【請求項 4】上記発光層として、始めに B a S 膜を形成し、次に S r S 膜を形成することを特徴とする請求項 3

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラスなどの基板上に形成した薄膜に電圧を印加することにより発光させる薄膜 E L 素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス (E L) と称される発光をする薄膜 E L 素子が既に知られている。この薄膜 E L 素子は、高輝度化および多色化を実現することにより、O A (オフィスオートメーション) 機器、F A (ファクトリーオートメーション) 機器、計測機器、その他各種電子機器などの平面型表示手段として実用化が期待されている。

【0003】上記薄膜 E L 素子の青緑色発光材料として、C e を添加した S r S 膜は、高い輝度を得られることから特に実用化が期待されている。

【0004】このような薄膜 E L 素子の従来技術として、例えば、H₂ S ガスや硫黄の共蒸着による方法、優れた結晶性を有するノンドープ Z n S 膜を発光層の下地膜として挿入する方法 (特公昭 63-20000 号参照)、蒸着速度を制御する方法 (特開平 1-231293 号参照) が既に知られている。

【0005】また、上記特開平 1-231293 号および特開平 3-167783 号にも開示されているように、S r S 発光膜の (200) 面の成長を促進させることが、S r S 膜の結晶性を改善し、E L 特性を向上させる指針である旨が知られている。ここで言う結晶性とは、X 線回折法により測定した S r S 膜の (200) 面あるいは (111) 面のピーク強度とその強度比 I₀₀、

2

／I₁₁₁ で定義される配向性のことである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来の方法により製造された E L 素子は、S r S 膜の結晶性が十分とは言えず、実駆動した場合、時間の経過とともに E L 素子の輝度が著しく低下するため信頼性が低いという欠点を有している。

【0007】したがって、本発明は、S r S 膜の結晶性を高め、時間の経過にともなう輝度の低下が少なく信頼性の高い薄膜 E L 素子の製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、請求項 1 の発明の薄膜 E L 素子の製造方法は、透明基板上に第 1 電極、第 1 絶縁層、発光層、第 2 絶縁層、第 2 電極を順次形成する薄膜 E L 素子の製造方法において、上記発光層として、始めに所定の薄膜作成法にて S r S 膜を形成し、次に先の薄膜作成法とは異なる薄膜作成法にて S r S 膜を形成することを特徴としている。

【0009】また、請求項 2 の発明の薄膜 E L 素子の製造方法は、請求項 1 に記載の薄膜 E L 素子の製造方法において、上記発光層として、始めにスパッタ法により S r S 膜を形成し、次に蒸着法により S r S 膜を形成することを特徴としている。

【0010】また、請求項 3 の発明の薄膜 E L 素子の製造方法は、透明基板上に第 1 電極、第 1 絶縁層、発光層、第 2 絶縁層、第 2 電極を順次形成する薄膜 E L 素子の製造方法において、上記発光層として、始めに S r S 以外のアルカリ土類硫化物膜を形成し、次に S r S 膜を形成することを特徴としている。

【0011】また、請求項 4 の発明の薄膜 E L 素子の製造方法は、請求項 3 に記載の薄膜 E L 素子の製造方法において、上記発光層として、始めに B a S 膜を形成し、次に S r S 膜を形成することを特徴としている。

【0012】

【作用】請求項 1 の構成によれば、発光層として、例えば請求項 2 に記載のスパッタ法により S r S 膜を形成し、次に蒸着法により S r S 膜を形成することにより、特定結晶面の S r S 成長を選択的に制御することができ、(200) 面のピーク強度が強く、かつ (200) 面に強く配向した結晶性の良い高品質な S r S 膜を得ることができる。また、容量変化が小さく、結晶欠陥が少ない S r S 膜を得ることができる。

【0013】これにより、時間の経過にともなう輝度の低下が少ないなど輝度特性が安定し、信頼性の高い青緑色発光をする薄膜 E L 素子を提供することができる。

【0014】請求項 3 の構成によれば、発光層として、例えば請求項 4 に記載の B a S 膜を形成し、次に S r S 膜を形成することにより、特定結晶面の S r S 成長を選

択的に制御することができ、(200)面のピーク度が強く、かつ(200)面に強く配向した結晶性の良い高品質なSrS膜を得ることができる。また、容量変化が小さく、結晶欠陥が少ないSrS膜を得ることができる。

【0015】これにより、例えば青緑色発光を示すCe添加SrS膜と黄橙色発光を示すMn添加ZnS膜とを発光の中心化合物とし、上記Ce添加SrS膜と上記Mn添加ZnS膜とを、それぞれ適量発光させることにより、その発光比にて白色発光が得られ、時間の経過にともなう輝度の低下が少ないなど輝度特性が安定し、信頼性の高い白色発光をする薄膜EL素子を提供することができる。

【0016】

【実施例】

【実施例1】本発明の一実施例を図1ないし図3に基づいて以下に説明する。本実施例の青緑色発光薄膜EL素子1は、図1に示すように、ガラス基板11上に、透明電極12が設けられるとともに、この透明電極12上に第1絶縁層13が形成され、この第1絶縁層13上に発光層14が形成されている。この発光層14上に第2絶縁層15が形成され、この第2絶縁層15上に背面電極16が形成されている。

【0017】上記第1絶縁層13、発光層14、第2絶縁層15および背面電極16の各層を上記透明電極12上に密封する状態にてシリコン樹脂層17が形成され、このシリコン樹脂層17を覆う状態にて防湿シート18が形成されている。

【0018】上記第1絶縁層13は、上記透明電極12上に形成されたSiO₂層13aと、SiO₂層13a上に形成されたSi₃N₄層13bとの2層からなっている。

【0019】上記発光層14は、上記第1絶縁層13上に発光層14の下地層として、SrS下地膜14aが形成され、この上にCe添加SrS膜14bが形成された2層からなっている。

【0020】上記第2絶縁層15は、上記発光層14上にSiO₂層15bが形成され、このSiO₂層15b上にSi₃N₄層15aが形成された2層からなっている。

【0021】図1に示した青緑色発光薄膜EL素子1は、以下の手順にて製造する。まず、ガラス基板11上にITO(錫添加酸化インジウム)からなる透明電極12をスパッタ法により形成し、フォトリソグラフィ法にて所定のストライプ状に微細加工する。

【0022】次に、透明電極12上に反応性スパッタ法によりSiO₂層13aとSi₃N₄層13bとを、それぞれ30~80nm、200~300nmの厚さにて順次堆積し、第1絶縁層13を形成する。

【0023】次に、発光層14の母体材料であるSrS

粉末および発光の中心となる化合物である0.1mol%のCe₂S₃とを混合し、焼成し、プレス成型し、これをベレット形状にする。このベレットを蒸着材としてスパッタ法により、上記Si₃N₄層13b上にSrS下地膜14aを約50nmの厚さにて堆積する。この堆積は、H₂Sが5%含まれるArガス雰囲気中にて行なう。

【0024】次に上記SrS下地膜14a上に母体材料であるSrS粉末と発光の中心となる化合物であるCe₂S₃を混合し、焼成し、プレス成型し、これをベレット形状にする。このベレットを蒸着材として、上記SrS下地膜14a上にCe添加SrS膜14bを電子ビーム(EB)蒸着法により約1300nmの厚さにて堆積する。以上の方法により、発光層14を形成する。

【0025】次に、反応性スパッタ法によりSi₃N₄層15aとSiO₂層15bとをそれぞれ100~200nm、30~50nmの厚さにて順次堆積し、第2絶縁層15を形成する。

【0026】次に第2絶縁層15を形成した後、熱処理を行い、電子ビーム蒸着法によりAl膜を蒸着する。この蒸着したAl膜をフォトリソグラフィ法により微細加工し、ストライプ状の背面電極16を形成する。この背面電極16は、上記透明電極12のストライプとは直交する向きにストライプを形成する。

【0027】次に背面電極16を形成した後、シリコン樹脂17を塗布し、防湿シート18にてEL発光部を覆い、最後に真空封入することにより、上記青緑色発光薄膜EL素子1を完成することができる。

【0028】このようにして製造したSrS膜をX線回折線装置を用いて測定した結果、図2に示すような結果が得られた。すなわち、従来の方法により形成されたSrS膜と比べて、(200)面のピーク強度が著しく強く、約40倍のピーク強度を示していることが確認された。また(111)面のピーク強度が上記従来のSrS膜と同等かあるいはそれ以下であることが確認された。

【0029】これらにより、SrS膜の上記(200)面強度と上記(111)面強度との強度比I₂₀₀/I₁₁₁で定義される配向性において、本実施例のSrS膜は、強い(200)面配向を示していることがわかる。

【0030】また、波長スキャンした光を照射しながら上記青緑色発光薄膜EL素子1の容量変化を測定し、準位の深さや相対的な密度が評価できるフォトキャパシタンス法を用い、発光膜中の結晶性評価を行った。この結果、本実施例のSrS膜は容量変化が小さく、かつ従来の方法によるSrS膜に比べ、結晶欠陥が少ないことが確認された。

【0031】また、本実施例及び従来のSrS膜を用いて製造した青緑色発光薄膜EL素子1を実駆動した場合の輝度の時間的変化の評価結果を図3に示す。図3によれば、従来例の青緑色発光薄膜EL素子1は、時間の経過にしたがって輝度が著しく低下しているのに対し、本

発明の青緑色発光薄膜EL素子1は、5000時間経過後も安定した輝度を維持することが確認された。

【0032】以上のことから、(200)面のピーク強度が著しく強く、かつ(200)面に強く配向し、結晶性の良好なSrS膜を得ることができる。また、時間の変化にともなう輝度が低下することがなく、長期信頼性がある青緑色発光薄膜EL素子1を得ることができる。

【0033】〔実施例2〕本発明の他の実施例を図4に基づいて以下に説明する。なお、上記実施例1と同様の機能を有する部材には、同一の番号を付し、その説明を省略する。

【0034】本実施例の白色発光薄膜EL素子2は、前記実施例1の発光層14に代えて、発光層19が形成されている。上記発光層19は、積層膜であり、前記第1絶縁層13上にMn添加ZnS膜19a、BaS膜19b、Ce添加SrS膜19c、Mn添加ZnS膜19dの4層の膜が順次形成されている。この発光層19は、青緑色発光を示すCe添加SrS膜19cと黄橙色発光を示すMn添加ZnS膜19dを発光の中心化合物として、

上記Ce添加SrS膜19cとMn添加ZnS膜19dとを、それぞれ適量発光させ、その発光比により白色発光を得ることができる。

【0035】また、本実施例の白色発光薄膜EL素子2の製造方法は発光層19を除くと実施例1と同じである。したがって、製造方法の説明は発光層19のみの製造手順にとどめる。

【0036】上記発光層19は、以下の手順にて製造する。まず、発光層19の母体材料であるZnS粉末と発光の中心となる化合物であるMnとを混合し、焼成し、プレス成型し、これをペレット形状にする。このペレットを蒸着材として電子ビーム(EB)蒸着法により、上記第1絶縁層13上にMn添加ZnS膜19aを約150nmの厚さにて堆積する。

【0037】次に、BaS粉末を焼成し、プレス成型し、これをペレット形状にする。このペレットを蒸着材として、上記Mn添加ZnS膜19a上に電子ビーム(EB)蒸着法によりBaS膜19bを約50nmの厚さにて堆積する。

【0038】次に、SrS粉末と発光中心化合物であるCe、S、とを混合し、焼成し、プレス成型し、これをペレット形状にする。このペレットを蒸着材として、上記BaS膜19b上に電子ビーム(EB)蒸着法によりCe添加SrS膜19cを約1300nmの厚さにて堆積する。

【0039】最後にもう一度Mn添加ZnS膜19dを上記Ce添加SrS膜19c上に電子ビーム(EB)蒸着法により約150nmの厚さにて堆積することにより4層構造の発光層19を形成することができる。

【0040】このようにして製造したSrS膜をX線回

折線装置を用いて測定した結果、本実施例の方法により得られたSrS膜のX線回折パターンもまた、実施例1とはほぼ同等の強い(200)面のピーク強度を有するものであることが確認された。

【0041】すなわち、強い(200)面配向を示しており、結晶性の向上したものであることが確認された。

【0042】また、実駆動においても、上記実施例1と同様に上記白色発光薄膜EL素子2の信頼性の向上などが確認された。

【0043】なお、本発明は、Ce添加のSrS膜だけではなく、例えばEu、Prなどのアルカリ土類材料を添加したSrS膜にも適用することができる。

【0044】また、本発明は、実施例に示した薄膜作成法に限定されず、他の薄膜作成法を用いることができる。

【0045】また、実施例2において、Mn添加ZnS膜19a上に電子ビーム(EB)蒸着法によりBaS膜19bを形成した後、このBaS膜19b上に電子ビーム(EB)蒸着法によりCe添加SrS膜19cを形成するという同じ薄膜作成法を用いて、発光層19を形成する具体例を示したが、上記Mn添加ZnS膜19a上に所定の薄膜作成法、例えばスパッタ法などにより上記BaS膜19bを形成した後、このBaS膜19b上に上記所定の薄膜作成法とは異なる方法、例えば蒸着法により上記Ce添加SrS膜19cを形成する場合も得られる効果は同様である。

【0046】

【発明の効果】以上のように、請求項1の発明の薄膜EL素子の製造方法は、透明基板上に第1電極、第1絶縁層、発光層、第2絶縁層、第2電極を順次形成する薄膜EL素子の製造方法において、上記発光層として、始めに所定の薄膜作成法にてSrS膜を形成し、次に先の薄膜作成法とは異なる薄膜作成法にてSrS膜を形成する構成である。

【0047】これにより、例えば、請求項2に記載のスパッタ法によりSrS膜を形成し、次に蒸着法によりSrS膜を形成することにより、時間の経過にともなう輝度の低下が少ないなど輝度特性が安定し、信頼性の高い青緑色発光をする薄膜EL素子を提供することができるという効果を奏する。

【0048】また、請求項3の発明の薄膜EL素子の製造方法は、透明基板上に第1電極、第1絶縁層、発光層、第2絶縁層、第2電極を順次形成する薄膜EL素子の製造方法において、上記発光層として、始めにSrS以外のアルカリ土類硫化物膜を形成し、次にSrS膜を形成する構成である。

【0049】これにより、例えば、請求項4に記載のBaS膜を形成し、次にSrS膜を形成することにより、時間の経過にともなう輝度の低下が少ないなど輝度特性が安定し、信頼性の高い白色発光をする薄膜EL素子を

提供することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における薄膜EL素子の断面図である。

【図2】本発明により製造された薄膜EL素子のX線回折スペクトルを、従来のEL素子のそれと比較した図である。

【図3】本発明により製造された薄膜EL素子を実駆動させた場合における輝度の経時変化を示す説明図である。

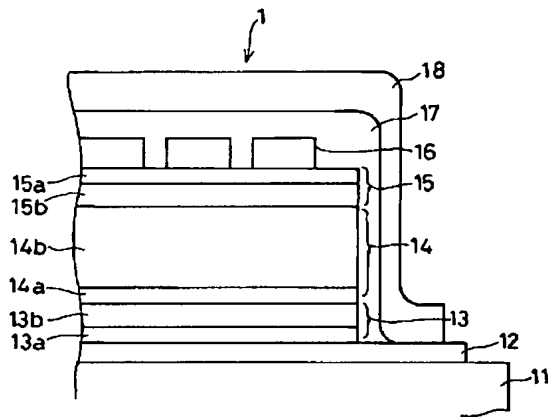
【図4】本発明の他の実施例における薄膜EL素子の断面図である。

【符号の説明】

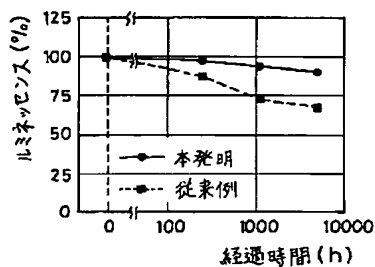
- 1 青緑色発光薄膜EL素子（薄膜EL素子）
- 2 白色発光薄膜EL素子（薄膜EL素子）
- 11 ガラス基板（透明基板）
- 12 透明電極（第1電極）

- * 13 第1絶縁層
- 13a SiO₂層
- 13b Si₃N₄層
- 14 発光層
- 14a SrS下地膜
- 14b Ce添加SrS膜
- 15 第2絶縁層
- 15a Si₃N₄層
- 15b SiO₂層
- 10 16 背面電極（第2電極）
- 17 シリコン樹脂層
- 18 防湿シート
- 19 発光層
- 19a Mn添加ZnS膜
- 19b BaS膜
- 19c Ce添加SrS膜
- * 19d Mn添加ZnS膜

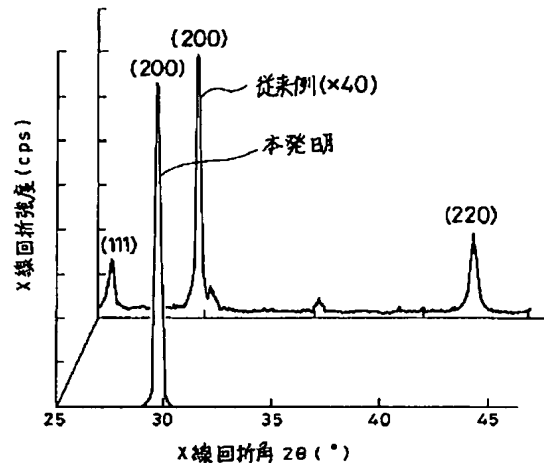
【図1】



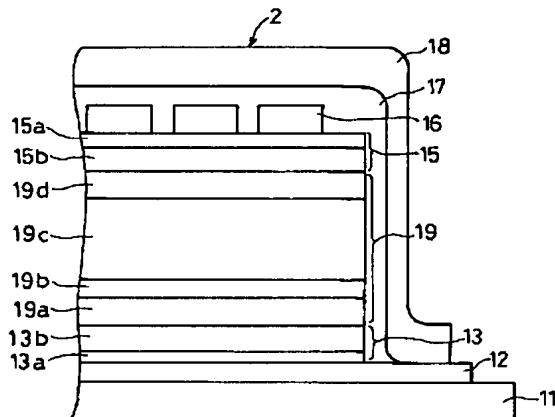
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 三上 明義
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内